

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-163331

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)6月22日

C 22 C 9/04  
H 01 L 23/48V 8015-4K  
7735-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑥ 発明の名称 酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金

⑦ 特 願 昭63-314958

⑧ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑨ 発 明 者 平 能 康 雄 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鋳業株式会社倉見工場内

⑩ 発 明 者 東 江 民 夫 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鋳業株式会社倉見工場内

⑪ 出 願 人 日本鋳業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

⑫ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金

## 2. 特許請求の範囲

- (1) Zn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらに、B、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金。
- (2) Zn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらにB、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可

避的不純物からなり、表面粗さが、中心線平均粗さ(Ra)で $0.20\mu\text{m}$ 以下、最大高さ(R<sub>max</sub>)で $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はトランジスタや集積回路(IC)などの半導体機器のリード材、コネクタ、端子、リレー、スイッチ等に用いられる、特に酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来、半導体機器のリード材としては、熱膨脹係数が低く、素子及びセラミックスの接着及び封着性の良好なコバール(Fe-29Ni-18Co)、42合金(Fe-42Ni)などの高ニッケル合金が好んで使われてきた。しかし、近年、半導体回路の集積度の向上に伴い消費電力の高いICが多くなってきたことと、封止材料として樹脂が多

く使用され、かつ素子とリードフレームの接合も改良が加えられたことにより、使用されるリード材も放熱性のよい銅基合金が使われるようになってきた。

又、従来、電気機器用ばね、計測器用ばね、スイッチ、コネクター等に用いられるばね用材料としては、安価な黄銅、優れたばね特性および耐食性を有する洋白、あるいは優れたばね特性を有するりん青銅が使用されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述の半導体機器特にリード材に対する各種の要求特性に対し、従来より使用されている無酸素銅、錫入り銅、りん青銅、コパール、42合金はいずれも一長一短があり、これらの特性を全て満足するものではない。

しかし、近年半導体に対する信頼度の要求がより厳しくなるとともに、小型化に対応した面付実装タイプが多くなってきたため、従来問題とされていなかった酸化膜密着性が非常に重要な特性項目となってきた。

As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金およびZn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらにB、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可避免的不純物からなり、表面粗さが、中心線平均粗さ(Ra)で $0.20\mu\text{m}$ 以下、最大高さ(Rmax)で $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金を提供しようとするものである。

〔発明の具体的説明〕

すなわち、リードフレームはパッケージングの過程で熱が加わるため、酸化膜が必ず生成される。樹脂等で封止された場合、樹脂と酸化膜、酸化膜と母材との密着強度を比べると、酸化膜と母材の密着強度が一般に低い。この場合、酸化膜と母材との間に剥離が生じることがあり、そこから水分等が入り、ICの信頼性を著しく低下させてしまう。従って、酸化膜密着性はリードフレーム材等に用いられる高力高導電性銅合金として最も重要な特性の一つである。

このような酸化膜密着性の厳しい要求に対し、現状の銅合金では満足することができず、酸化膜密着性を改善した高力高導電性銅合金の出現が待たれていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はかかる点に鑑みなされたもので、半導体機器のリード材として好適な諸特性を有する銅合金を提供しようとするものである。

すなわち、本発明はZn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらにB、P、Be、Al、

以下に本発明合金を構成する合金成分の限定理由を説明する。

Znは銅や銅合金に含有することにより、銅および銅合金の酸化膜密着性を改善する効果がある。Znの含有量を0.1重量%以上10重量%以下と限定するのは、0.1重量%未満では酸化膜密着性は改善されず、10重量%を越えると耐応力腐食割れ性が劣化するためである。

Zn以外にB、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を含有するのは、Znのみの含有では強度が不十分なため、強度を向上させるためである。含有量を0.01重量%以上、10重量%以下限定するのは0.01重量%未満では強度向上の効果がなく、10重量%を越えると導電率が著しく低下するためである。

表面粗さを中心線平均粗さ(Ra)で $0.20\mu\text{m}$ 以下、最大高さ(Rmax)で $1.5\mu\text{m}$ 以下

とするのは、表面を平滑にすることにより酸化膜密着性を向上させるためである。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 【実施例】

第1表に示す本発明合金に係る各種成分組成のインゴットを、電気銅あるいは無酸素銅を原料として高周波溶解炉で、大気、又は不活性あるいは還元性雰囲気中で溶解・鋳造を行った。次にこれにインゴットの面削を行った後、850℃で1時間加熱し、熱間圧延で5mmの板とした後、冷間圧延と中間焼鈍を適宜繰返し、最終的に0.25mmの板とし試験に供した。

リード材及びばね材としての評価項目として強度、引張強さ、伸び、ばね限界値により評価した。電気伝導性（放熱性）は導電率（%IACS）によって示した。繰返し曲げ性は曲げR0.25mmの折り曲げ治具を用い、90°往復曲げを行い破断までの回数を測定した。

半田付け性は、垂直式浸漬法によって、230±5℃の半田浴（Sn60%、Pb40%）に5秒間

浸漬して半田のぬれの状態を目視観察することにより評価した。半田の耐熱剥離性は、上記の方法で半田付けした試料を大気中150℃、500時間加熱後、0.25mmRの90°曲げを行い剥離の有無を評価した。

メッキ密着性は試料に厚さ3μmのAgメッキを施し、450℃にて5分間加熱し、表面に発生するフクレの有無を目視観察することにより評価した。プレス成形性は打ち抜き加工後のプレス破面を観察することにより評価した。

耐熱性は加熱時間5分における軟化温度により評価した。

酸化膜密着性は試料を200～500℃の温度にて3分間大気中で加熱して表面に酸化膜を生成させ、試料表面に粘着テープをはり、テープを試料から一気にはがして酸化膜の剥離の有無により評価を行った。酸化膜が剥離し始める温度を第1表に示す。

第1表

区分	合金No.	化学成分 (重量%)			表面粗さ (μm)		引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	導電率 (%IACS)	繰返し曲 げ性 <sup>※1</sup>		耐熱性 軟化温 度(℃)	半田 付性 <sup>※2</sup>	半田の耐 熱剥離性 (評価値)	めっき密 着性 (評価値)	プレス 成形性 <sup>※3</sup>	酸化膜密 着性 (評価値)	ばね限界 値(kb値) (kgf/mm <sup>2</sup> )
		Cu	Zn	その他	Ra	Rmax				上	下							
本 発 明 合 金	1	残	1.0	1.6Ni-0.4Si-0.03B	0.06	0.5	63	10	45	4	5	450	良好	無	無	良好	340	41
	2	残	0.5	0.4Cr-0.2Zr-0.05Mn	0.05	0.8	62	8	76	5	5	450	良好	無	無	良好	340	41
	3	残	0.5	2.3Fe-0.03P	0.05	0.7	44	8	81	5	4	380	良好	無	無	良好	380	28
	4	残	0.5	0.6Fe-0.3Ti-0.06Mg	0.11	1.1	54	12	60	5	4	450	良好	無	無	良好	340	44
	5	残	1.0	1.6Ni-0.4Si-0.6Al	0.06	0.5	66	12	20	4	5	480	良好	無	無	良好	340	46
	6	残	1.0	1.6Ni-0.4Si-0.1In	0.05	0.6	64	14	40	5	5	480	良好	無	無	良好	340	45
	7	残	2.0	1.25Sn-0.01Pb-0.1P	0.05	0.6	44	11	31	4	4	410	良好	無	無	良好	380	30
	8	残	2.0	1.25Sn-0.05Hf-0.1Ag	0.06	0.6	43	9	32	4	4	420	良好	無	無	良好	380	29
	9	残	2.0	1.25Sn-0.8Co-0.1P	0.06	0.6	46	10	30	5	5	460	良好	無	無	良好	380	31
	10	残	3.0	2.0Sn-0.1Cd-0.06P	0.05	0.5	56	11	22	4	4	440	良好	無	無	良好	420	34
	11	残	3.0	2.0Sn-0.1Mo-0.08P	0.06	0.5	57	9	24	4	4	440	良好	無	無	良好	400	35
	12	残	1.0	6.2Sn-0.12P	0.04	0.4	60	14	15	5	4	400	良好	無	無	良好	360	39
	13	残	5.0	0.5Co	0.05	0.5	37	8	57	5	4	410	良好	無	無	良好	420	26
比 較 合 金	14	残	—	2.0Sn-0.06P	0.06	0.6	54	10	31	5	4	400	良好	無	無	良好	280	32
	15	残	—	0.6Fe-0.3Ti-0.06Mg	0.06	0.5	53	12	68	5	4	450	良好	無	無	良好	260	43
	16	残	0.08	2.3Fe-0.03P	0.05	0.7	44	8	64	5	4	380	良好	有	無	良好	300	28
	17	残	—	1.25Sn-0.10P	0.07	0.8	41	12	40	5	4	400	良好	有	無	良好	280	27
	18	残	1.0	6.2Sn-0.12P	0.45	4.2	59	14	15	5	4	400	良好	無	無	良好	260	38

※1) 上：圧延方向と平行サンプル  
下：圧延方向と直角サンプル

※2) 良好：半田付後の濡れ面積95%以上  
不良：半田付後の濡れ面積95%未満

※3) 破断面比率＝(破断面/板厚)×100  
良好：破断面比率20%以上  
不良：破断面比率20%未満

〔発明の効果〕

第1表において本発明合金No.4、7、8、9、10、11は比較合金No.14、No.15またはNo.17にZn及びその他の元素を添加した合金である。Znの添加により酸化膜密着性が著しく改善されていることが明らかである。また、本発明合金No.3は比較合金No.18のZn濃度を高くした合金で、酸化膜密着性が改善されている。

本発明合金No.12は、比較合金No.18の表面粗さを小さくした材料で、これにより他の諸特性を維持したまま酸化膜密着性が改善されている。よって、本発明合金は酸化膜密着性が著しく改善され、リードフレーム等に用いられる高力高導電性銅合金として好適である。

特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人 弁理士 小松 秀 岳

代理人 弁理士 旭 宏

代理人 弁理士 加々美 紀雄

## (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

## (12) Official Gazette for Unexamined Patent Applications (A)

(11) Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) No. 2[1990]-163,331

(43) Disclosure Date: 22 June 1990

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	Ident. Symbols	Internal Office Nos.
C 22 C 9/04		8015-4K
H 01 L 23/48	V	7735-5F

Request for Examination: Not yet requested

Number of Claims: 2 (Total of 4 pages)

(54) Title of the Invention: A High-Strength Copper Alloy with High  
Electrical Conductivity and Superior Oxide Film Adhesiveness

(21) Application No.: 63[1988]-314,958

(22) Application Date: 15 December 1988

(72) Inventor: Yasuo Hirano  
c/o Kurami Plant  
Nippon Mining Company, Ltd.  
3 Kurami, Samukawa-machi, Koza-gun, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Tamio Akarie  
c/o Kurami Plant  
Nippon Mining Company, Ltd.  
3 Kurami, Samukawa-machi, Koza-gun, Kanagawa-ken

(71) Applicant: Nippon Mining Company, Ltd.  
10-1 Toranomom 2-chome, Minato-ku, Tokyo-to

(74) Agent: Shugaku Komatsu, Patent Attorney (and 2 Others)

## Specification

### 1. Title of the Invention

A High-Strength Copper Alloy with High Electrical Conductivity and Superior Oxide Film Adhesiveness

### 2. Claims

(1) A high strength copper alloy with high electrical conductivity and superior oxide film adhesiveness characterized in that it contains from 0.1 weight % to 10 weight % Zn, in that it contains a total quantity of from 0.01 weight % to 10 weight % of one or two or more elements selected from the group comprised of the following: B, P, Be, Al, As, Sb, Si, Ti, Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, In, Hf, Sn and rare-earth elements and in that it is comprised of a balance of Cu and unavoidable impurities.

(2) A high-strength copper alloy with high electrical conductivity and superior oxide film adhesiveness characterized in that it contains from 0.1 weight % to 10 weight % of Zn, in that it contains a total quantity of from 0.01 weight % to 10 weight % of one or two or more elements selected from the group comprised of the following: B, P, Be, Al, As, Sb, Si, Ti, Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, In, Hf, Sn and rare-earth elements, in that it is comprised of a balance of Cu and unavoidable impurities, in that its surface roughness i.e., its center-line average roughness (Ra), is less than 0.20  $\mu\text{m}$  and in that its maximum height (Rmax) is less than 1.5  $\mu\text{m}$ .

### 3. Detailed Description of the Invention

#### [Field of Industrial Use]

This invention relates to a high-strength copper alloy with high electrical conductivity and of superior oxide film adhesiveness that can be used for lead materials of semiconductor devices such as transistors and integrated circuits (IC), connectors, terminals, relays and switches.

#### [Prior Art]

Conventionally, high-nickel alloys such as Kovar (Fe-29Ni-16Co) and 42 alloy (Fe-42Ni), which have low thermal expansion coefficients and good element and ceramic bonding and sealing capacity, have been used preferentially as lead materials for semiconductor devices. However, in recent years, ICs with high electrical power consumption have been frequently produced and accompanying them there has been an increase in the degree of integration of semiconductor circuits. Resins are frequently used as sealing materials and improvements have been made in the bonding of elements and lead frames, with the result that copper base alloys of good heat radiation properties have also come into use for the lead frames that are used.

Further, conventionally, inexpensive brass, nickel, which has superior spring properties and corrosion resistance, or phosphor bronze, which has superior spring characteristics, have been used as materials of springs for

electrical devices, springs for measuring instruments and for springs that are used in switches and connectors.

[Problems the Invention Is Intended to Solve]

Oxygen-free copper, copper containing tin, phosphor bronze, Kovar and 42 alloy which have been used have both advantages and drawbacks with respect to the various properties required of semiconductor devices, and, in particular, lead frames, as described above and do not completely satisfy the requirements for these properties.

However, in recent years, the requirements for reliability of semiconductors have become more rigorous and many surface-mounting types have been developed in response to miniaturization. For this reason, oxide film adhesiveness that does not involve conventional problems has become an extremely important property.

Specifically, because heat is applied in the process of packaging of lead frames, an oxide film is inevitably produced. When sealing is effected with a resin and when the adhesiveness of the resin with the oxide film and of the oxide film with the parent material are compared, the adhesive strength of the oxide film with the parent material is generally lower. In this case, peeling occurs between the oxide film and the parent material with the result that water enters and the reliability of the IC is markedly decreased. Consequently, oxide film adhesiveness is one of the most important properties for high-strength copper alloys with high electrical conductivity that are used for lead frame materials.



Existing copper alloys cannot satisfy such rigorous requirements for oxide film adhesiveness and the appearance of high-strength copper alloys with high electrical conductivity and improved oxide film adhesiveness is awaited.

[Means for Solving the Problems]

This invention was developed in the light of these points and is intended to provide copper alloys having desirable properties as lead frames for semiconductor devices.

Specifically, this invention provides a high-strength copper alloy with high electrical conductivity and superior oxide film adhesiveness characterized in that it contains from 0.1 weight % to 10 weight % Zn, in that it contains a total quantity of from 0.01 weight % to 10 weight % of one or two or more elements selected from the group comprised of the following: B, P, Be, Al, As, Sb, Si, Ti, Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, In, Hf, Sn and rare-earth elements and in that the balance is comprised of Cu and unavoidable impurities and [this invention also provides] a high-strength copper alloy with high electrical conductivity and superior oxide film adhesiveness characterized in that it contains from 0.1 weight % to 10 weight % Zn, in that it contains a total quantity of from 0.01 weight % to 10 weight % of one or two or more elements selected from the group comprised of the following: B, P, Be, Al, As, Sb, Si, Ti, Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, In, Hf, Sn and rare-earth elements, in that the balance is comprised of Cu and unavoidable impurities, in that its surface roughness, that is its center-line

average roughness (Ra), is less than 0.20  $\mu\text{m}$  and in that its maximum height (Rmax) is less than 1.5  $\mu\text{m}$ .

[Specific Description of the Invention]

We shall now explain the reasons for the limitations on the alloy components that constitute the alloy of this invention.

As a result of the fact that Zn is contained in the copper and copper alloy, there is an effect of improving the oxide film adhesiveness of the copper and copper alloy. The reason why the Zn content is limited to greater than 0.1 weight % and less than 10 weight % is that oxide film adhesiveness is not improved when the content is less than 0.1 weight % and that resistance to stress corrosion cracking characteristics are poor when it exceeds 10 weight %.

The reason why it contains, in addition to Zn, one or two or more elements selected from the group comprised of the following: B, P, Be, Al, As, Sb, Si, Ti, Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, In, Hf, Sn and rare-earth elements is to increase its strength because its strength is not sufficient when it contains only Zn. The reason why the content is limited to greater than 0.01 weight % to less than 10 weight % is that there is no effect in increasing the strength when the content is less than 0.01 weight % and that there is a marked decrease in conductance when the content exceeds 10 weight %.

The reason why the surface roughness is set to less than 0.20  $\mu\text{m}$  for the center-line average roughness (Ra) and that maximum roughness (Rmax) is set

to less than 1.5  $\mu\text{m}$  is that oxide film adhesiveness is improved by making the surface smooth.

We shall now describe this invention in more specific terms by presenting examples.

#### [Examples]

Ingots of alloys of this invention of various component compositions as shown in Table 1 were melted and cast in air, or an inert atmosphere of a reducing atmosphere in a high-frequency melting furnace using electrolytic copper or hydrogen-free copper as the raw material. Next, the surface of the ingot was planed, after which it was heated for 1 hour at 850°C and was made into a 5-mm plate by hot rolling. Following that, cold rolling and intermediate annealing were repeated appropriately, and finally, it was made into a 0.25-mm plate to serve as the test material.

Strength, tensile strength, elongation and spring threshold value were evaluated as items of evaluation for lead frames and springs. Electrical conductivity (heat radiation) was shown by conductance (% IACS). Repeated bendability was determined as the frequency of back-and-forth bending at 90° up to breaking using an instrument with a bending R of 0.25 mm.

Soldarability was evaluated by the perpendicular immersion method in which the sample was immersed for 5 seconds in a solder bath (Sn 60%, Pb 40%) at  $230 \pm 5^\circ$ , with the state of moisture of the solder being observed macroscopically. Resistance to hot peeling of the solder was evaluated by

heating the soldered test material in air at 150°C for 500 hours, after which 90° bending of 0.25 mm R was performed and it was determined whether or not there was peeling.

Plating adhesiveness was evaluated by plating with Ag to a thickness of 3  $\mu$ , the test material was heated for 5 minutes at 450°C and it was determined by macroscopic visual observation whether or not there was any blistering on the surface. Press moldability was evaluated by observing the pressed fractured surface after punching.

Heat resistance was evaluated on the basis of the softening temperature on heating for 5 minutes.

Oxide film adhesiveness was evaluated by heating the test material in the atmosphere for 3 minutes at a temperature of 200 to 500°C to produce an oxide film on the surface, adhesive tape then being affixed to the surface of the test material and it being determined whether or not there was peeling of the oxide film when the tape was stripped off rapidly. Table 1 shows the temperatures at which the oxide films began to peel.

Table 1

Group	Alloy No.	Chemical components(weight %)			Surface roughness (μm)		Tensile strength [kg/mm <sup>2</sup> ]	Elongation (%)	Conductance (% IACS)	Repeat- ed bend- ability *1	Heat resist- ance, soft- ening tem- perature (°C)	Solder- ability *2	Resist- ance of solder to hot peeling (presen- ce or absence of peeling)	Plating adhes- iveness (pres- ence or absence of blisters)	Press mold- ability *3	Oxide film adhes- iveness (resist- ance to peeling)	Spring threshold value (kb value) [kg/mm <sup>2</sup> ]
		Cu	Zn	Other	Ra	R <sub>max</sub>											
Alloys of this inven- tion	1	Balance	1.0	1.6 Ni, 0.4 Si, 0.03 B	0.06	0.5	63	10	45	4 5	450	Excellent	None	None	Excell- ent	340	41
	2	Balance	0.5	0.4 Cr, 0.2 Zr, 0.05 Mn	0.05	0.6	62	8	76	5 5	450	Excellent	None	None	Excell- ent	340	41
	3	Balance	0.5	2.3 Fe, 0.03 P	0.05	0.7	44	8	61	5 4	380	Excellent	None	None	Excell- ent	380	28
	4	Balance	0.5	0.6 Fe, 0.3 Ti, 0.06 Mg	0.11	1.1	54	12	60	5 4	450	Excellent	None	None	Excell- ent	340	44
	5	Balance	1.0	1.6 Ni, 0.4 Si, 0.6 Al	0.06	0.5	68	12	20	4 5	480	Excellent	None	None	Excell- ent	340	46
	6	Balance	1.0	1.6 Ni, 0.4 Si, 0.1 In	0.05	0.6	84	14	40	5 5	480	Excellent	None	None	Excell- ent	340	45
	7	Balance	2.0	1.25 Sn, 0.01 Pb, 0.1 P	0.05	0.6	44	11	31	4 4	410	Excellent	None	None	Excell- ent	360	30
	8	Balance	2.0	1.25 Sn, 0.5 Hf, 0.1 Ag	0.06	0.6	42	9	32	4 4	420	Excellent	None	None	Excell- ent	380	29
Comp- arative alloys	9	Balance	2.0	1.25 Sn, 0.8 Co, 0.1 P	0.06	0.6	46	10	30	5 5	460	Excellent	None	None	Excell- ent	360	31
	10	Balance	3.0	2.0 Sn, 0.1 Cd, 0.6 P	0.05	0.5	56	11	22	4 4	440	Excellent	None	None	Excell- ent	420	34
	11	Balance	3.0	2.0 Sn, 0.1 Mo, 0.06 P	0.06	0.5	57	9	24	4 4	440	Excellent	None	None	Excell- ent	400	35
	12	Balance	1.0	6.2 Sn, 0.12 P	0.04	0.4	60	14	15	5 4	400	Excellent	None	None	Excell- ent	360	39
	13	Balance	5.0	0.5 Co	0.05	0.5	37	8	57	5 4	410	Excellent	None	None	Excell- ent	420	26
	14	Balance	—	2.0 Sn, 0.06 P	0.06	0.6	54	10	31	5 4	400	Excellent	None	None	Excell- ent	280	32
	15	Balance	—	0.6 Fe, 0.3 Ti, 0.06 Mg	0.06	0.5	53	12	68	5 4	450	Excellent	None	None	Excell- ent	260	43
	16	Balance	0.08	2.3 Fe, 0.03 P	0.05	0.7	44	8	64	5 4	380	Excellent	Present	None	Excell- ent	300	28
	17	Balance	—	1.25 Sn, 0.10 P	0.07	0.6	41	12	40	5 4	400	Excellent	Present	None	Excell- ent	280	27
	18	Balance	1.0	6.2 Sn, 0.12 P	0.45	4.2	59	14	15	5 4	400	Excellent	None	None	Excell- ent	260	38

\*1) /: sample parallel to the rolling direction

⊥: sample perpendicular to rolling direction

\*2) Excellent: more than 95% of area moist after soldering

Poor: less than 95% of area moist after soldering

\*3) fracture surface ratio = fracture surface/plate thickness x 100

Excellent: fracture surface ratio greater than 20%

Poor: fracture surface ratio less than 20%

[Effect of the Invention]

Alloys of this invention (Nos. 4, 7, 8, 9, 10 and 11) in Table 1 are alloys in which Zn and other elements were added to Comparison alloys No. 14, No. 15 or No. 17. It is evident that oxide film adhesiveness was markedly improved by the addition of Zn. Alloy No. 3 of this invention is an alloy in which the Zn concentration was made higher than that of comparison alloy No. 18, with oxide film adhesiveness being improved.

Alloy No. 12 of this invention is a material in which surface roughness was less than that of Comparison Alloy No. 18, by which means oxide adhesiveness is improved, with other properties being maintained unchanged. As a result, the alloys of this invention have markedly improved oxide film adhesiveness and are suitable as high-strength copper alloys with high electrical conductivity for use as lead frames.

Applicant: Nippon Mining Company, Ltd.

Agent: Shugaku Komatsu, Patent Attorney

Agent: Hiroshi Asahi, Patent Attorney

Agent: Norio Kagami, Patent Attorney

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-163331

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月22日

C 22 C 9/04  
H 01 L 23/48V 8015-4K  
7735-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金

⑯ 特 願 昭63-314958

⑰ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑱ 発 明 者 平 能 康 雄 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鋳業株式会社倉見工場内

⑲ 発 明 者 東 江 民 夫 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鋳業株式会社倉見工場内

⑳ 出 願 人 日本鋳業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金

## 2. 特許請求の範囲

- (1) Zn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらに、B、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金。
- (2) Zn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらにB、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可

避的不純物からなり、表面粗さが、中心平均粗さ(Ra)で $0.20\mu\text{m}$ 以下、最大高さ(Rmax)で $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はトランジスタや集積回路(IC)などの半導体機器のリード材、コネクタ、端子、リレー、スイッチ等に用いられる、特に酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来、半導体機器のリード材としては、熱膨張係数が低く、素子及びセラミックスの接着及び封着性の良好なコパール(Fe-29Ni-18Co)、42合金(Fe-42Ni)などの高ニッケル合金が好んで使われてきた。しかし、近年、半導体回路の集積度の向上に伴い消費電力の高いICが多くなってきたことと、封止材料として樹脂が多



く使用され、かつ素子とリードフレームの接合も改良が加えられたことにより、使用されるリード材も放熱性のよい銅基合金が使われるようになってきた。

又、従来、電気機器用ばね、計測器用ばね、スイッチ、コネクター等に用いられるばね用材料としては、安価な黄銅、優れたばね特性および耐食性を有する洋白、あるいは優れたばね特性を有するりん青銅が使用されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述の半導体機器特にリード材に対する各種の要求特性に対し、従来より使用されている無酸素銅、錫入り銅、りん青銅、コパール、42合金はいずれも一長一短があり、これらの特性を全て満足するものではない。

しかし、近年半導体に対する信頼度の要求がより厳しくなるとともに、小型化に対応した面付実装タイプが多くなってきたため、従来問題とされていなかった酸化膜密着性が非常に重要な特性項目となってきた。

As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金およびZn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらにB、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を総量で0.01重量%以上10重量%以下含み、残部Cuおよび不可避免的不純物からなり、表面粗さが、中心線平均粗さ(Ra)で $0.20\mu\text{m}$ 以下、最大高さ(Rmax)で $1.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸化膜密着性に優れた高力高導電性銅合金を提供しようとするものである。

〔発明の具体的説明〕

すなわち、リードフレームはパッケージングの過程で熱が加わるため、酸化膜が必ず生成される。樹脂等で封止された場合、樹脂と酸化膜、酸化膜と母材との密着強度を比べると、酸化膜と母材の密着強度が一般に低い。この場合、酸化膜と母材との間に割離が生じることがあり、そこから水分等が入り、ICの信頼性を著しく低下させてしまう。従って、酸化膜密着性はリードフレーム材等に用いられる高力高導電性銅合金として最も重要な特性の一つである。

このような酸化膜密着性の厳しい要求に対し、現状の銅合金では満足することができず、酸化膜密着性を改善した高力高導電性銅合金の出現が待たれていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はかかる点に鑑みなされたもので、半導体機器のリード材として好適な諸特性を有する銅合金を提供しようとするものである。

すなわち、本発明はZn 0.1重量%以上10重量%以下を含み、さらにB、P、Be、Al、

以下に本発明合金を構成する合金成分の限定理由を説明する。

Znは銅や銅合金に含有することにより、銅および銅合金の酸化膜密着性を改善する効果がある。Znの含有量を0.1重量%以上10重量%以下と限定するのは、0.1重量%未満では酸化膜密着性は改善されず、10重量%を越えると耐応力腐食割れ性が劣化するためである。

Zn以外にB、P、Be、Al、As、Sb、Si、Ti、Cr、Mn、Mg、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ag、Cd、Pb、In、Hf、Sn、希土類元素からなる群より選択された1種又は2種以上を含有するのは、Znのみの含有では強度が不十分のため、強度を向上させるためである。含有量を0.01重量%以上、10重量%以下限定するのは0.01重量%未満では強度向上の効果がなく、10重量%を越えると導電率が著しく低下するためである。

表面粗さを中心線平均粗さ(Ra)で $0.20\mu\text{m}$ 以下、最大高さ(Rmax)で $1.5\mu\text{m}$ 以下

とするのは、表面を平滑にすることにより酸化膜密着性を向上させるためである。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

#### [実施例]

第1表に示す本発明合金に係る各種成分組成のインゴットを、電気銅あるいは無酸素銅を原料として高周波溶解炉で、大気、又は不活性あるいは還元性雰囲気中で溶解・鋳造を行った。次にこれにインゴットの面削を行った後、850℃で1時間加熱し、熱間圧延で5mmの板とした後、冷間圧延と中間焼鈍を通算繰返し、最終的に0.25mmの板とし試験に供した。

リード材及びばね材としての評価項目として強度、引張強さ、伸び、ばね限界値により評価した。電気伝導性(放熱性)は導電率(%IACS)によって示した。繰返し曲げ性は曲げR0.25mmの折り曲げ治具を用い、90°往復曲げを行い破断までの回数を測定した。

半田付け性は、垂直式浸漬法によって、230±5℃の半田浴(Sn80%、Pb40%)に5秒間

浸漬して半田のぬれの状態を目視観察することにより評価した。半田の耐熱剥離性は、上記の方法で半田付けした試料を大気中150℃、500時間加熱後、0.25mmRの90°曲げを行い剥離の有無を評価した。

メッキ密着性は試料に厚さ3μmのAgメッキを施し、450℃にて5分間加熱し、表面に発生するフクレの有無を目視観察することにより評価した。プレス成形性は打ち抜き加工後のプレス破面を観察することにより評価した。

耐熱性は加熱時間5分における軟化温度により評価した。

酸化膜密着性は試料を200~500℃の温度にて3分間大気中で加熱して表面に酸化膜を生成させ、試料表面に粘着テープをはり、テープを試料から一気にはがして酸化膜の剥離の有無により評価を行った。酸化膜が剥離し始める温度を第1表に示す。

第1表

区分	合金No.	化学成分 (重量%)			表面粗さ (μm)		引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	導電率 (%IACS)	繰返し曲 げ性 <sup>1)</sup>		耐熱性 軟化温 度(℃)	半田 付け性 <sup>2)</sup>	半田の耐 熱剥離性 <sup>3)</sup>	めっき密 着性 <sup>4)</sup>	プレス 成形性 <sup>5)</sup>	酸化膜密 着性 <sup>6)</sup>	ばね限界 値(kb値) (kgf/mm <sup>2</sup> )
		Cu	Zn	その他	Ra	Rmax				平行	直角							
本 発 明 合 金	1	残	1.0	1.6Ni-0.4Si-0.03B	0.06	0.5	63	10	45	4	5	450	良好	無	無	良好	340	41
	2	残	0.5	0.4Cr-0.22r-0.05Mn	0.05	0.6	62	8	76	5	5	450	良好	無	無	良好	340	41
	3	残	0.5	2.3Fe-0.03P	0.05	0.7	44	8	61	5	4	380	良好	無	無	良好	380	28
	4	残	0.5	0.6Fe-0.3Ti-0.06Mg	0.11	1.1	54	12	60	5	4	450	良好	無	無	良好	340	44
	5	残	1.0	1.6Ni-0.4Si-0.6Al	0.06	0.5	88	12	20	4	5	480	良好	無	無	良好	340	46
	6	残	1.0	1.6Ni-0.4Si-0.11n	0.05	0.6	84	14	40	5	5	480	良好	無	無	良好	340	45
	7	残	2.0	1.25Sn-0.01Pb-0.1P	0.05	0.6	44	11	31	4	4	410	良好	無	無	良好	380	30
	8	残	2.0	1.25Sn-0.05Hf-0.1Ag	0.06	0.6	43	9	32	4	4	420	良好	無	無	良好	380	29
	9	残	2.0	1.25Sn-0.8Co-0.1P	0.06	0.6	46	10	30	5	5	460	良好	無	無	良好	380	31
	10	残	3.0	2.0Sn-0.1Cd-0.06P	0.05	0.5	56	11	22	4	4	440	良好	無	無	良好	420	34
比 較 合 金	11	残	3.0	2.0Sn-0.1Mo-0.06P	0.06	0.5	57	9	24	4	4	440	良好	無	無	良好	400	35
	12	残	1.0	6.2Sn-0.12P	0.04	0.4	60	14	15	5	4	400	良好	無	無	良好	360	39
	13	残	5.0	0.5Co	0.05	0.5	37	8	57	5	4	410	良好	無	無	良好	420	26
	14	残	-	2.0Sn-0.06P	0.06	0.6	54	10	31	5	4	400	良好	無	無	良好	280	32
	15	残	-	0.6Fe-0.3Ti-0.06Mg	0.06	0.5	53	12	68	5	4	450	良好	無	無	良好	260	43
	16	残	0.08	2.3Fe-0.03P	0.05	0.7	44	8	64	5	4	380	良好	有	無	良好	300	28
	17	残	-	1.25Sn-0.10P	0.07	0.8	41	12	40	5	4	400	良好	有	無	良好	280	27
	18	残	1.0	6.2Sn-0.12P	0.45	4.2	59	14	15	5	4	400	良好	無	無	良好	260	38

<sup>1)</sup> 1) 圧延方向と平行サンプル

2) 圧延方向と直角サンプル

<sup>2)</sup> 2) 良好: 半田付後の濡れ面積95%以上

不良: 半田付後の濡れ面積95%未満

<sup>3)</sup> 3) 破断面比率=(破断面/板厚)×100

良好: 破断面比率20%以上

不良: 破断面比率20%未満

〔発明の効果〕

第1表において本発明合金No.4、7、8、9、10、11は比較合金No.14、No.15またはNo.17にZn及びその他の元素を添加した合金である。Znの添加により酸化膜密着性が著しく改善されていることが明らかである。また、本発明合金No.3は比較合金No.18のZn濃度を高くした合金で、酸化膜密着性が改善されている。

本発明合金No.12は、比較合金No.18の表面粗さを小さくした材料で、これにより他の諸特性を維持したまま酸化膜密着性が改善されている。よって、本発明合金は酸化膜密着性が著しく改善され、リードフレーム等に用いられる高力高導電性銅合金として好適である。

特許出願人 日本鉱業株式会社  
 代理人 弁理士 小松 秀 岳  
 代理人 弁理士 旭 宏  
 代理人 弁理士 加々美 紀雄